

Ref 2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-323121
(43)Date of publication of application : 20.11.2001

(51)Int.Cl. C08L 25/12
C08K 3/22
C08K 5/00
C08L 51/04
//(C08L 25/12
C08L 51:04
C08L 27:12)

(21)Application number : 2000-141080
(22)Date of filing : 15.05.2000

(71)Applicant : TORAY IND INC
(72)Inventor : MATSUMOTO MAKOTO
MATSDA MASA
OMURA AKIHIRO

(54) FLAME RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retardant thermoplastic resin composition which is excellent in flame retardation, impact resistance and heat stability, and especially does not almost lose these properties even if recycled to use.

SOLUTION: The flame retardant thermoplastic resin composition is a thermoplastic resin composition containing a flame retarding agent, antimony oxide and a fluororesin in their respective specific contents and has a swell ratio of 1.3~3.0, wherein the thermoplastic resin composition comprises a graft copolymer containing a rubber polymer and a vinyl (co)polymer.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323121

(P2001-323121A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 L 25/12
 C 08 K 3/22
 5/00
 C 08 L 51/04
 // (C 08 L 25/12

識別記号

F I
 C 08 L 25/12
 C 08 K 3/22
 5/00
 C 08 L 51/04
 (C 08 L 25/12

テーマコード*(参考)
 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-141060(P2000-141060)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(22) 出願日 平成12年5月15日 (2000. 5. 15)

(72) 発明者 松本 賢

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 松田 政

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

(72) 発明者 大村 昭洋

千葉県市原市千種海岸2番1 東レ株式会
社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れ、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さい難燃性熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ゴム質重合体を含有するグラフト共重合体と、ビニル系(共)重合体とからなる熱可塑性樹脂組成物に対し、難燃剤、酸化アンチモンおよびフッ素系樹脂の各特定量を含有せしめてなり、かつ、スウェル比が1.3~3.0の範囲である難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(2)

特開2001-323121

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム質重合体(a)に対し、芳香族ビニル系単量体(b)、シアノ化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体をグラフト共重合せしめたグラフト共重合体(A)と、芳香族ビニル系単量体(b)、シアノ化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体からなるビニル系(共)重合体(B)とを、(A)：(B)の重量比が10：90～60：40の範囲となる割合で含む熱可塑性樹脂組成物(I) 100重量部に対し、難燃剤(II) 1～30重量部、酸化アンチモン(III) 0.5～1.5重量部およびフッ素系樹脂(IV) 0.01～5重量部を含有せしめてなり、かつ、スウェル比が1.3～3.0の範囲であることを特徴とする難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 上記ゴム質重合体(a)の重量平均粒子径が0.1～0.5μmであり、かつ、上記グラフト共重合体(A)におけるゴム質重合体(a)の含有量が20～80重量%であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 上記グラフト共重合体(A)を構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体(b) 10～90重量%、シアノ化ビニル系単量体(c) 0～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d) 0～90重量%からなることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 上記ビニル系(共)重合体(B)を構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体(b) 10～90重量%、シアノ化ビニル系単量体(c) 0～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d) 0～90重量%からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 上記フッ素系樹脂(IV)が、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れ、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さい難燃性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 A B S樹脂に代表されるスチレン系樹脂は、すぐれた機械的性質、成形加工性および電気絶縁性を有することから、家庭電気機器、OA機器および自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。しかしながら、スチレン系樹脂を含むプラスチックスの大半は易燃性であるため、安全性の問題で難燃化に対し種々の技術が案出されてきた。

10 【0003】 一般的に、プラスチックスの難燃化手法としては、難燃化効率の高い塩素または臭素系難燃剤と酸化アンチモンとを組合せて樹脂に配合することにより、難燃化する方法が採用されている。

【0004】 しかし、従来の塩素または臭素系難燃剤を含む難燃性スチレン系樹脂組成物は、リサイクル時に難燃性低下や衝撃強度の低下を生じるため、特に再生回数が増加した場合や再生材比率が高い場合に、十分な難燃性や衝撃性を得ることができないという問題があった。

10 【0005】 難燃性スチレン系樹脂組成物のリサイクル性を向上させる技術として、例えば特開平7-290454号公報に、難燃性ポリスチレン樹脂をリサイクルする際にさらに難燃剤を添加することにより、難燃性の低下を抑制する方法が開示されているが、この方法では、リサイクル品の物性低下や色調低下が招かれるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

20 【0007】 したがって、本発明の目的は、難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れ、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さい難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、スチレン系樹脂に対して、難燃剤、酸化アンチモンおよびフッ素系樹脂を配合することにより、上記目的が効率的に達成されることを見出し、本発明に到達した。

30 【0009】 すなわち、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、ゴム質重合体(a)に対し、芳香族ビニル系単量体(b)、シアノ化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体をグラフト共重合せしめたグラフト共重合体(A)と、芳香族ビニル系単量体(b)、シアノ化ビニル系単量体(c)およびその他の共重合可能なビニル系単量体(d)から選ばれた1種以上の単量体からなるビニル系(共)重合体(B)とを、(A)：(B)の重量比が10：90～60：40の範囲となる割合で含む熱可塑性樹脂組成物(I) 100重量部に対し、難燃剤(II) 1～30重量部、酸化アンチモン(III) 0.5～1.5重量部およびフッ素系樹脂(IV) 0.01～5重量部を含有せしめてなり、かつ、スウェル比が1.3～3.0の範囲であることを特徴とする。

40 【0010】 なお、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物においては、上記ゴム質重合体(a)の重量平均粒子径が0.1～0.5μmであり、かつ上記グラフト共重合体(A)におけるゴム質重合体(a)の含有量が20～80重量%であること、上記グラフト共重合体(A)を

(3)

特開2001-323121

4

3

構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体（b）10～90重量%、シアノ化ビニル系単量体（c）0～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）0～90重量%からなること、上記ビニル系（共）重合体（B）を構成する単量体組成が、芳香族ビニル系単量体（b）10～90重量%、シアノ化ビニル系単量体（c）0～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）0～90重量%からなること、および上記フッ素系樹脂（IV）がポリテトラフルオロエチレンであることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物について詳細に説明する。

【0012】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物におけるベースポリマは、ゴム質重合体（a）に対し、芳香族ビニル系単量体（b）、シアノ化ビニル系単量体（c）およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）から選ばれた1種以上の単量体をグラフト共重合せしめたグラフト共重合体（A）と、芳香族ビニル系単量体（b）、シアノ化ビニル系単量体（c）およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）から選ばれた1種以上の単量体からなるビニル系（共）重合体（B）とを含む熱可塑性樹脂組成物（I）である。

【0013】上記グラフト共重合体（A）に用いられるゴム質重合体（a）には特に制限はなく、ジエン系ゴム、アクリル系ゴムおよびエチレン系ゴムなどを使用することができる。これらゴム質重合体（a）の具体例としては、ポリブタジエン、ポリ（ブタジエンースチレン）、ポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）、ポリイソブレン、ポリ（ブタジエンーアクリル酸ブチル）、ポリ（ブタジエンーメタクリル酸メチル）、ポリ（アクリル酸ブチルーメタクリル酸メチル）、ポリ（ブタジエンーアクリル酸エチル）、エチレンープロピレンラバー、エチレンープロピレンージエンラバー、ポリ（エチレンーイソブレン）およびポリ（エチレンーアクリル酸メチル）などが挙げられる。これらのゴム質重合体（a）は、1種または2種以上の混合物で使用される。これらのゴム質重合体（a）のなかでも、ポリブタジエン、ポリ（ブタジエンースチレン）、ポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）およびエチレンープロピレンラバーが、耐衝撃性の点で好ましく用いられる。

【0014】本発明におけるグラフト共重合体（A）を構成するゴム質重合体（a）の重量平均粒子径には特に制限はないが、0.1～0.5μmの範囲であることが好ましい。

【0015】本発明におけるグラフト共重合体（A）およびビニル系（共）重合体（B）に用いる芳香族ビニル系単量体（b）には特に制限はなく、具体例としてはスチレン、α-メチルスチレン、オルソメチルスチレン、

パラメチルスチレン、パラ-*t*-ブチルスチレンおよびハロゲン化スチレンなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。これら芳香族ビニル系単量体（b）なかでも、スチレンおよびα-メチルスチレンが好ましく、スチレンが特に好ましく用いられる。

【0016】本発明におけるグラフト共重合体（A）およびビニル系（共）重合体（B）に用いるシアノ化ビニル系単量体（c）には特に制限はなく、具体例としては

10 アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上用いることができる。これらシアノ化ビニル系単量体（c）なかでも、アクリロニトリルが耐衝撃性の点で好ましく用いられる。

【0017】本発明におけるグラフト共重合体（A）およびビニル系（共）重合体（B）に用いる共重合可能なその他のビニル系単量体（d）には特に制限はなく、具体例としては（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブ

20 チル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸クロロメチル、（メタ）アクリル酸2-クロロエチルなどの炭素数1～6のアルキル基または置換アルキル基を持つ（メタ）アクリル酸エステル化合物、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド化合物、マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物およびアクリルアミドなどの不飽和アミド化合物に代表される共重合可能なビニル化合物などを挙げることができ、これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0018】グラフト共重合体（A）に用いる単量体組成としては、芳香族ビニル系単量体（b）10～90重量%、シアノ化ビニル系単量体（c）0～50重量%、およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）0～90重量%からなることが好ましい。より好ましくは、芳香族ビニル系単量体（b）20～80重量%、シアノ化ビニル系単量体（c）0～40重量%、および共重合可能なその他のビニル系単量体（d）0～80重量%である。

【0019】本発明におけるビニル系（共）重合体（B）を構成する芳香族ビニル系単量体（b）、シアノ化ビニル系単量体（c）および必要に応じて共重合可能なその他のビニル系単量体（d）の組成には特に制限はないが、成形性および耐衝撃性のバランスをとる点で、芳香族ビニル系単量体（b）10～90重量%、シアノ化ビニル系単量体（c）0～50重量%、およびその他の共重合可能なビニル系単量体（d）0～90重量%であることが好ましい。さらに好ましくは、芳香族ビニル系単量体（b）20～80重量%、シアノ化ビニル系單

(4)

特開2001-323121

5

量体(c) 0~40重量%、および共重合可能なその他のビニル系単量体(d) 0~80重量%の範囲である。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂(I)を構成するグラフト共重合体(A)とビニル系(共)重合体(B)との混合比は、(A):(B)の重量比が10:90~60:40、好ましくは20:80~50:50の範囲となる割合である。グラフト共重合体(A)の割合が上記の範囲未満もしくはビニル系(共)重合体(B)の割合が上記の範囲を超えると、衝撃強度が低下する傾向となる。また、グラフト共重合体(A)の割合が上記の範囲を超えると、溶融粘度が上昇して成形性が悪くなる傾向が招かれる。

【0021】また、グラフト共重合体(A)におけるゴム質重合体(a)の含有量には特に制限はないが、20~80重量%、特に35~60重量%の範囲にあることが好ましい。ゴム質重合体(a)の含有量が上記の範囲未満では、得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物の衝撃強度が低下する傾向を生じ、上記の範囲を超えると、溶融粘度が上昇して成形性が悪くなる傾向を生じる。

【0022】なお、グラフト共重合体(A)に配合される単量体混合物は、そのすべてがゴム質重合体(a)と結合してグラフト化している必要ではなく、単量体混合物の単量体同士で結合し、グラフト化していない重合体として含まれていてもよい。しかし、グラフト率は好ましくは、10~100%、特に20~50%の範囲にあることが好ましい。

【0023】本発明におけるビニル系(共)重合体(B)の還元粘度(η_{sp}/c)には特に制限はないが、0.1~0.8dl/g、特に0.3~0.7dl/gの範囲にあることが好ましい。還元粘度が上記の範囲以外の場合には、耐衝撃性が低下するか、或いは溶融粘度が上昇して成形性が悪くなりやすい傾向を生じる。

【0024】本発明におけるグラフト共重合体(A)およびビニル系(共)重合体(B)の製造方法には特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合などのいずれであってもよい。製造時における単量体の仕込方法にも特に制限はなく、初期一括仕込み、単量体の一部または全てを連続仕込み、あるいは単量体の一部または全てを分割仕込みのいずれの方法を用いてもよい。

【0025】次に、本発明において使用する難燃剤(I)は、特に限定されるものではないが、添加型であるハロゲン系難燃剤があることが好ましい。

【0026】ハロゲン系難燃剤としては、例えば臭素化ビスフェノール系エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA、そのオリゴマー、および臭素化トリアジン系難燃剤などが好ましく使用され、臭素化ビスフェノール系エポキシ樹脂の使用がより好ましい。

【0027】本発明における難燃剤(I)の添加量は、熱可塑性樹脂組成物(I)100重量部に対し、1~3

6

0重量部、特に3~25重量部の範囲であることが、難燃性、耐衝撃性、熱安定性および耐熱性のバランス点で好ましい。難燃剤(I)の添加量が上記の範囲未満では難燃性が十分でなく、上記の範囲を超えると得られる熱可塑性樹脂の機械的強度および熱安定性が低下する傾向が招かれる。

【0028】本発明で使用する酸化アンチモン(III)としては、三酸化アンチモンおよび四酸化アンチモンなどが好ましく、より好ましくは三酸化アンチモンである。三酸化アンチモンの製造法自体には特に限定はない。

【0029】本発明における酸化アンチモン(III)の添加量は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し0.5~1.5重量部、特に1~1.0重量部の範囲であることが好ましい。酸化アンチモン(III)の添加量が上記の範囲未満では難燃性が十分でなく、上記の範囲を超えると得られる熱可塑性樹脂の機械的強度が低下する傾向を生じる。

【0030】本発明において使用するフッ素系樹脂(IV)は、特に限定されるものではないが、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。ポリテトラフルオロエチレンには特に限定はないが、粉末または水性分散体が好ましく使用される。

【0031】本発明におけるフッ素系樹脂(IV)の添加量は、熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し0.01~5重量部、特に0.05~4.5重量部の範囲であることが好ましい。フッ素系樹脂(IV)の添加量が上記の範囲未満では、得られる難燃性樹脂組成物のスウェル比が1.3以下となって、リサイクル時の難燃性が十分でなく、また上記の範囲を超えると、得られる熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向を生じる。

【0032】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、後述する方法で測定したスウェル比が1.3~3.0、特に1.4~2.5の範囲にあることが好ましい。得られる難燃性樹脂組成物のスウェル比が上記の範囲以外では、リサイクル時の難燃性が不十分となるか、或いは耐衝撃性が低下する傾向を生じる。

【0033】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物の製造方法に関しては特に制限はなく、熱可塑性樹脂(I)、難燃剤(II)、酸化アンチモン(III)およびフッ素系樹脂(IV)を、例えばバンバリミキサー、ロール、エクストルーダーおよびニーダーなどで溶融混練することにより製造することができる。

【0034】なお、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、各種の熱可塑性樹脂やエラストマー類を配合することにより、成形用樹脂組成物として性能をさらに改良することができる。

【0035】また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じてヒンダードフェノール系、含硫黄化合物系、含リン有機化合物系などの酸化防止剤、フェノ

50

(5)

特開2001-323121

7

ール系、アクリレート系などの熱安定剤、ベンゾトリアゾール系、ベンソフェノン系、サクシレート系などの紫外線吸収剤、有機ニッケル系、ヒンダードアミン系などの光安定剤などの各種安定剤、高級脂肪酸の金属塩類、高級脂肪酸アミド類などの滑剤、タル酸エステル類、リン酸エステル類などの可塑剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどの難燃助剤、カーボンブラック、顔料および染料などを添加することもできる。

【0036】さらに、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、各種の補強剤や充填剤を添加することもできる。

【0037】上記によって得られた本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形およびガスアシスト成形などの現在熱可塑性樹脂の成形に用いられる公知の方法によって成形することができ、成形方法自体は特に制限されるものではない。

【0038】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、本来の難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れており、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さいという特徴を有することから、これらの特徴を生かして、難燃性樹脂が広く使用され、かつリサイクル使用される各種の分野、特にOA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類として好適に使用することができる。

【0039】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例にてさらに詳細に説明するが、これをもって本発明を制限するものではない。なお、実施例および比較例中、特にことわりのない限り「部」または「%」で表示したものは、すべて重量比率を表わしたものである。

【0040】また、難燃性熱可塑性樹脂組成物の特性について、分析方法を下記する。

(1) 重量平均ゴム粒子径

「Rubber Age Vol. 88 p. 484~490 (1960) by E. Schmidt, P. H. Bidddison」記載のアルギン酸ナトリウム法によって求めた。すなわち、アルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求めた。

(2) グラフト率

グラフト共重合体の所定量(m)にアセトンを加えて3時間還流し、この溶液を8800r/min(1000G)で40分間遠心分離した後、不溶分を濾取し、この不溶分を60°Cで5時間減圧乾燥して、重量(n)を測定した。グラフト率は、下記式より算出した。

$$[0041] \text{グラフト率} (\%) = \{ [(n) - (m) \times L] / [(m) \times L] \} \times 100$$

8

ここで、Lはグラフト共重合体のゴム含有量である。

(3) 還元粘度 η_{sp}/c

サンプル1gにアセトン200mlを加えて3時間還流し、この溶液を8800r/min(1000G)で40分間遠心分離した後、不溶分を濾過する。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮し、析出物(アセトン可溶分)を60°Cで5時間減圧乾燥後、0.4g/100ml(メチルエチルケトン、30°C)に調整し、ウベローデ粘度計を用い η_{sp}/c を測定した。

10 (4) アイソット衝撃強度

ASTM D256の規定に準拠し、12.7mmノック付き、23°Cの条件で測定した。

(5) MFR(メルトフローレート値)

ISO1133(220°C、98N荷重)に準拠して測定した。

(6) 難燃性

UL規格94法(米国:Underwriters Laboratories Inc. 規格)に準拠し、試験片厚み1.5mmの条件で測定した。

20 (7) スウェル比

上記MFRの測定条件にて押し出される樹脂サンプルの膨らみ具合を測定、評価した。具体的には、上記MFRの測定条件にて、樹脂を50mm押出した後、切り取り、平らなところに置く。5分間静置後、樹脂サンプルの中央部(両端から25mm)の径を測定した。2回測定し、その平均値を計算して、次式により算出した。

【0042】スウェル比 = [押し出された樹脂サンプル径(2回の平均値)] / [オリフィス径(2.095mm)]

30 [参考例1] グラフト共重合体(A)の製造方法

窒素置换した反応器に、純水120部、ブドウ糖0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部およびポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0.3μm、ゲル含有率85%)60部(固体分換算)を仕込み、攪拌しながら反応器内の温度を65°Cに昇温した。内温が65°Cに達した時点を重合開始としてモノマー(ステレン30部およびアクリロニトリル10部)右およびt-ドデシルメルカプタン0.3部からなる混合物を5時間かけて連続滴下した。同時に並行してクメンハイドロペー-オキサイド0.25部、オレイン酸カリウム2.5部および純水2.5部からなる水溶液を7時間かけて連続滴下し、反応を完結させた。

【0043】得られたステレン系共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和した後、洗浄、濾過、乾燥してグラフト共重合体(A)A1を得た。このステレン系グラフト共重合体(A)A1のグラフト率は35%、樹脂成分の η_{sp}/c は0.35dl/gであった。

[参考例2] ビニル系(共)重合体(B)の製造方法

容量が20リットルで、バッフルおよびファウドラー型攪

(6)

特開2001-323121

9

拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル20重量%、アクリラミド80重量%からなる共重合体0.05部をイオン交換水16.5部に溶解した溶液を400r.p.mで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、アクリロニトリル30部、ステレン5.0部、t-ードデシルメルカプタン0.46部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.39部および2,2'-アゾビスイソブチルニトリル0.05部の混合溶液を反応系を攪拌しながら添加し、58°Cに昇温し重合を開始した。重合開始から15分が経過した後、オートクレーブ上部に備え付けた供給ポンプからのステレン6.5部を110分かけて添加した。この間、反応温度を65°Cまで昇温した。ステレンの反応系への添加を終了した後、50分かけて100°Cまで昇温した。

【0044】以降は、通常の方法にしたがって、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、ビニル系(共)重合体(B)B1を得た。このビニル系(共)重合体(B)B1の η_{sp}/c は0.53dL/gであった。

[参考例3] 難燃剤(II)

臭素化ビスフェノール系エポキシ樹脂“プラサーム”EPR-16(大日本インキ化学社製)を準備した。

[参考例4] 酸化アンチモン(III)

三酸化アンチモン“Timonox”(ANZON社製)を準備した。

[参考例5] フッ素系樹脂(IV)

下記2種類のフッ素系樹脂を準備した。

【0045】<IV-1>

ポリテトラフルオロエチレン“ポリフロン”D-2C
(ダイキン工業社製)

粒子径0.15~0.35μm, 60%水溶液
<IV-2>

(6)

10

ポリテトラフルオロエチレン“ポリフロン”F201
(ダイキン工業社製)

ASTM D1457で測定の粒子径(二次)0.5mm。

【実施例1~3】参考例で示したグラフト共重合体(A)、ビニル系(共)重合体(B)、難燃剤(II)、酸化アンチモン(III)およびフッ素系樹脂(IV)を、それぞれ表1に示した配合比で混合し、ベント付30mmΦ2軸押出機(池貝製PCM-30)を使用して樹脂温度230°Cで溶融混練し、押し出しを行うことによって、ペレット状の難燃性熱可塑性樹脂組成物を製造した。次いで、射出成形機により、シリンダー温度230°C、金型温度60°Cで試験片を成形し、上記条件で物性を測定し、得られた測定結果を表1に示した。

【0046】また、射出成形した試験片を粉碎機で粉碎し、この粉碎品を射出成形機により、シリンダー温度230°C、金型温度60°Cでリサイクル成形することにより得られた試験片について、上記条件で物性を測定した結果(リサイクル特性)を表1に併せて示した。

【比較例1~6】参考例で示したグラフト共重合体(A)、ビニル系(共)重合体(B)、難燃剤(II)、酸化アンチモン(III)およびフッ素系樹脂(IV)を、それぞれ表1に示した配合比で混合し、実施例と同様の方法で成形して得られた試験片について、各物性を測定し、その測定結果を表1に併記した。

【0047】また、射出成形した試験片を粉碎機で粉碎し、この粉碎品を実施例と同様の方法でリサイクル成形することにより得られた試験片について、上記条件で物性を測定した結果(リサイクル特性)を表1に併記した。

【0048】

【表1】

(7)

特開2001-323121

11

12

表1

試験方法	実験例						比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
グラフト共重合体(A)	海綿	38	38	41	38	39	2	38	38	38	38	38
ビニル系重合体(B)	海綿	64	64	58	64	64	64	64	64	64	64	64
難燃剤(II)	海綿	22	22	24	22	22	22	22	22	22	22	22
酸化アンチモン(III)	海綿	5	6	7	5	5	5	5	5	5	5	5
フッ素系樹脂(IV-1)	海綿	0.34	0	0.7	0	7	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
フッ素系樹脂(IV-2)	海綿	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
アイソット衝撃強度(12.7mm)	J/m	139	139	143	139	61	19	142	145	50	—	—
MFR(220°C、90℃)	g/10分	34	34	33	34	34	33	101	30	33	30	30
難燃性 UL94	—	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0
スウェル比	—	1.0	1.5	1.7	1.1	1.9	1.3	—	—	—	—	—
アイソット衝撃強度(12.7mm)	J/m	137	135	141	137	59	14	—	—	—	—	—
MFR(220°C、90℃)	g/10分	34	34	33	34	33	33	102	—	—	—	—
難燃性 UL94	—	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0	Y-0

表1の結果からは、次のことが明らかである。すなわち、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物（実施例1～3）は、いずれも本来の難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れるばかりか、リサイクル時の難燃性が保たれており、かつリサイクル後の耐衝撃性にも優れるものである。

【0049】また、ビニル系（共）重合体（B）の配合量が9.0重量部を越えるもの（比較例3）は、耐衝撃性が劣る傾向となる。

【0050】難燃剤（II）の添加量が1重量部未満のもの（比較例4）は、難燃性に劣り、3.0重量部を越えるもの（比較例6）は、耐衝撃性に劣るものとなる。

【0051】酸化アンチモン（III）の添加量が0.5重量部未満のもの（比較例5）は、難燃性に劣るものと

なる。

【0052】一方、フッ素系樹脂（IV）が0.01重量部未満のもの（比較例1）は、スウェル比が1.3以下となってリサイクル時の難燃性に劣り、5重量部を越えるもの（比較例2）は、耐衝撃性に劣るものとなる。

40 【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、本来の難燃性、耐衝撃性および熱安定性に優れており、かつ特にリサイクル使用時におけるこれらの物性の低下が小さいという特徴を有することから、これらの特徴を生かして、難燃性樹脂が広く使用され、かつリサイクル使用される各種の分野、特にOA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類として好適に使用することができる。

(8)

特開2001-323121

フロントページの続き

(51)Int.C1. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト(参考)
C O 8 L	51:04	C O 8 L	51:04
	27:12)		27:12)

F ターム(参考) 4J002 BC06X BD154 BG10X BN14W
BN15W BN16W CD123 DE127
EC046 FD020 FD050 FD060
FD070 FD090 FD130 FD133
FD136 FD137 GC00 GN00